

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN  
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intelectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
1 de Febrero de 2001 (01.02.2001)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 01/07517 A1**

(51) Clasificación Internacional de Patentes<sup>6</sup>: C08L 27/18,  
27/12

FATEEV, Vladimir [RU/ES]; Edificio Enekuri, Pabellón  
10, E-48950 Asua-Erandio (ES).

(21) Número de la solicitud internacional: PCT/ES99/00278

(74) Mandatario: **CARPINTERO LOPEZ, Francisco**; Her-  
rero & Asociados, S.L., Alcalá, 35, E-28014 Madrid (ES).

(22) Fecha de presentación internacional:  
27 de Agosto de 1999 (27.08.1999)

(81) Estados designados (*nacional*): AE, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN,  
IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,  
MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US,  
UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:  
P 9901653 22 de Julio de 1999 (22.07.1999) ES

(84) Estados designados (*regional*): patente ARIPO (GH, GM,  
KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), patente euroasiática  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patente europea  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Solicitante (*para todos los Estados designados salvo US*):  
**DAVID SYSTEMS TECHNOLOGY, S.L.** [ES/ES]; Car-  
bonero y Sol, 30, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (*para US solamente*): BLACH  
VIZOSO, Ricardo [ES/ES]; Edificio Enekuri, Pabellón  
10, E-48950 Asua-Erandio (ES). SERGEY, Timo-  
teev [RU/ES]; Edificio Enekuri, Pabellón 10, E-48950  
Asua-Erandio (ES). LYUBOV, Bobrova [RU/ES]; Edi-  
ficio Enekuri, Pabellón 10, E-48950 Asua-Erandio (ES).

Publicada:

— Con informe de búsqueda internacional.

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección  
"Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al  
principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: FLUID COMPOSITION FOR PRODUCING AND REPAIRING ION EXCHANGE MEMBRANES

(54) Título: COMPOSICION FLUIDA ADECUADA PARA LA PRODUCCION Y REPARACION DE MEMBRANAS DE IN-  
TERCAMBIO IONICO

(57) Abstract: Fluid composition containing ion exchange copolymer which is perfluorated with functional groups -SO<sub>3</sub>M, M-hy-  
drogen ions or ions of alkaline metals (EM higher than 900) and a polar organic solvent or a mixture of a polar organic solvent and  
a non polar solvent and, as perfluorated ion exchange copolymer, the composition contains a perfluorated ion exchange copolymer  
having a crystallinity grade from 2 to 10 % and a ratio between the density of the indicated ion exchange copolymer and the den-  
sity of the original perfluorated copolymer in non ionic form between 0.9 and 0.97. The proportion of the components is in % by  
weight: perfluorated ion exchange copolymer 1-35; polar organic solvent or mixture of polar organic solvent with non polar solvent  
65-99. Such compositions are used in the production and repair of ion exchange membranes (IEM) which are used in the alkaline  
electrolysis with chlorine or in the water electrolysis in fuel/gas separation cells.

(57) Resumen: Composición fluida que contiene copolímero de intercambio iónico perfluorado con grupos funcionales -SO<sub>3</sub>M,  
iones de M-hidrógeno o iones de metales alcalinos (EM mayor de 900) y un disolvente orgánico polar o una mezcla de un disolvente  
orgánico polar y un disolvente no polar y, como copolímero de intercambio iónico perfluorado, la composición contiene un copolí-  
mero de intercambio iónico perfluorado con un grado de cristalinidad del 2 al 10 % y una relación entre la densidad del copolímero  
de intercambio iónico indicado y la densidad del copolímero perfluorado original en forma no iónica de 0,90-0,97. La relación de  
los componentes es, en % en masa: copolímero de intercambio iónico perfluorado 1-35, disolvente orgánico polar o mezcla de di-  
solvente orgánico polar con disolvente no polar 65-99. Tales composiciones se usan en la producción y reparación de membranas  
de intercambio iónico (IEM), que se usan en la electrolisis alcalina con cloro o en la electrolisis acuosa en celdas de separación de  
combustible y gas.

WO 01/07517 A1



**COMPOSICIÓN FLUIDA ADECUADA PARA LA PRODUCCIÓN Y  
REPARACIÓN DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO**

**OBJETO DE LA INVENCION**

5

La invención se refiere a una composición líquida (fluida) basada en un copolímero de intercambio iónico perfluorado con grupos funcionales  $-\text{SO}_3\text{M}$  (M-H, Na, K o Li) y un disolvente orgánico polar o una mezcla de disolventes orgánicos. Tales composiciones podrían usarse para la producción y reparación de membranas de intercambio iónico (IEM), que se usan en la electrólisis alcalina con cloro o en la electrólisis acuosa, en celdas de separación de combustible y gas, y también para la impregnación de diferentes sustratos, para la producción de catalizadores superácidos para la síntesis de compuestos orgánicos, etc.

15

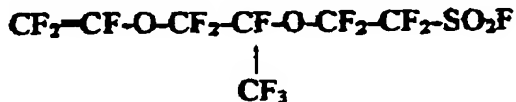
**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

20

Ya se conocen (patente japonesa Nº 13333.73, IPC 25(1) C122.2, publicada el 26.04.73) soluciones que contienen un copolímero perfluorado de intercambio iónico con grupos funcionales  $-\text{SO}_3\text{M}$ , M-hidrógeno, amina monobásica, átomos de metales alcalinos y un disolvente orgánico polar. La composición contiene un copolímero hidrolizado de tetrafluoroetileno (TFE) con éter vinílico que contiene azufre (SVE) como copolímero de intercambio iónico perfluorado, que puede ser, por ejemplo, el siguiente:

25

30



o el copolímero de tetrafluoroetileno con éter vinílico que contiene azufre con la siguiente fórmula:

35



con una masa equivalente (EM) de 400-1000.

Como disolvente orgánico polar, la composición contiene un disolvente que se elige entre el grupo de alcoholes alifáticos con un número de átomos de carbono no mayor de 4 (metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-iso- y terc-butanol), fluoroalcoholes  $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ , amidas sustituidas (dimetilformamida, dimetilacetamida, etc.), cellosolve, acetona y otros.

La composición se obtiene mezclando el copolímero con el disolvente mientras que se calienta a 22-170°C y se remueve. (En la patente japonesa Nº 13333/7 no se presentan detalles del proceso tales como la duración, la posibilidad de concentración etc.). Cuando los componentes se mezclan, se obtiene una composición que contiene de un 0,09 a un 30% en masa de copolímero. A partir de esta composición se podrían obtener IEM usadas en electrólisis y filtros de baterías separadoras mediante rociado o impregnación. El contenido del copolímero en la composición depende apreciablemente de la EM del copolímero usado. Cuando se usa un copolímero con un valor de EM de 400-860, puede obtenerse una composición con un 30% en masa de copolímero, y usando un copolímero con una EM de 860-1000 puede obtenerse una composición con un 0,5-1% en masa.

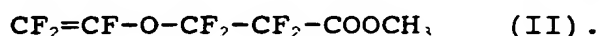
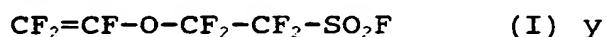
Las desventajas de la composición fluida descrita son las siguientes:

1. Cuando se usan copolímeros de intercambio iónico con valores de EM bajos (no mayores de 1000) para la composición, las películas obtenidas (membranas) no son suficientemente fuertes, especialmente a altas temperaturas. Así pues, las IEM producidas a partir de tales composiciones no pueden funcionar durante un largo período en las celdas de combustible (FC), en la electrólisis acuosa ni en la electrólisis alcalina con cloro. Además, las IEM producidas a partir de un copolímero con  $\text{EM} < 1000$ , aunque se hayan producido

mediante impregnación, no son adecuadas para la hidrólisis alcalina con cloro a causa de su baja selectividad y alta permeabilidad de gases.

2. Los bajos contenidos de copolímero (0,54-1)% cuando se usa un copolímero con una EM comparativamente baja (860-100) debidos al pequeño espesor (5-6 mkm) de la película después de que la composición se haya aplicado de una vez sobre la base. De esta forma, sería necesaria la aplicación de más de 25-30 con la eliminación obligatoria del disolvente y la siguiente aglomeración para producir la IEM que se usa normalmente en la electrólisis y en las FC (150-200  $\mu\text{m}$  de espesor). Las composiciones que contienen copolímeros con bajos valores de EM (menores de 860) podrían usarse para producir IEM en forma de películas o fibras a causa de su baja resistencia, aunque el contenido de copolímero sería mayor de un 30% en masa.

- También se conoce una composición polimérica que contiene un polímero perfluorado con secciones que pueden convertirse en grupos de intercambio iónico y un disolvente (patente de la URSS Nº 1769760, IPC C 08 L 27/12, publicada el 15.10.92). Como polímero perfluorado, la composición contiene de un 0,3 a un 13,9% en masa de copolímero de tetrafluoroetileno y monómeros elegidos entre el grupo que contiene:



- La EM del copolímero (I) de tetrafluoroetileno y monómero es de 850 a 1160 y la EM del copolímero (II) de tetrafluoroetileno y monómero es de 755 y 847, es decir, la EM del copolímero que se usa en la composición es de 755 a 1160. Como disolvente, la composición contiene un 99,7-86,2% en masa de 1,2-dibromotetrafluoroetano (DBTFE).

- La composición polimérica indicada se obtiene

mezclando el copolímero perfluorado en forma no iónica (con grupos  $-\text{SO}_2\text{F}$  o  $-\text{COOCH}_3$ ) con la primera porción del DBTFE en el molino de percusión de muelas horizontales de laboratorio durante 12 horas. Después se añade la parte  
5 restante de DBTFE y la mezcla remueve adicionalmente durante 3 horas. La composición obtenida es una dispersión del 0,3 al 13,8% de copolímero perfluorado en DBTFE. La IEM se produce a partir de la composición aplicando la dispersión sobre una lámina de papel de aluminio y después  
10 provocando la aglomeración a 250-303°C. La dispersión se aplica sobre la lámina 2-5 veces hasta que se consigue el espesor necesario de la película. La película obtenida se hidroliza mediante el uso de una solución acuosa al 25% de hidróxido sódico, a 90°C, durante 16 horas, para convertir  
15 los grupos originales del copolímero perfluorado que no son de intercambio iónico en grupos de intercambio iónico. Después, la película hidrolizada se usa como una IEM en la cuba electrolítica para obtener cloro y álcalis.

Las desventajas de la composición posterior a la  
20 patente de la URSS N° 1769760 son:

1. La imposibilidad de obtener IEM directamente a partir de la composición polimérica indicada, porque la composición contiene el copolímero con grupos no iónicos y se requiere otra hidrólisis de las  
25 películas formadas para convertir estos grupos en grupos de intercambio iónico.
2. La necesidad de usar altas temperaturas (de aproximadamente 250 a 300°C) cuando se obtienen las películas u otros artículos, a causa de que la  
30 composición polimérica es la dispersión del copolímero en el disolvente y se requieren altas temperaturas para la aglomeración del copolímero.
3. El campo limitado de aplicación de la composición, a causa de que tal composición no puede usarse para  
35 impregnar materiales sin resistencia térmica y

químicamente inestables tales como papel, carbón, polietileno y otros, usados como filtros en la industria farmacéutica o en medicina, que no pueden soportar las altas temperaturas de aglomeración y la hidrólisis mediante el uso de una solución al 25% de hidróxido sódico, a 90°C, durante 16 horas, necesarias para la conversión de los grupos no iónicos.

Lo más parecido a la composición reivindicada en cuanto a las propiedades esenciales, es una composición fluida de acuerdo con la patente de la URSS N° 1286108 (IPC<sup>3</sup> C08 J 3/02, publicada el 23.01.87), que contiene un copolímero de intercambio iónico perfluorado con grupos funcionales -SO<sub>3</sub>M, M-hidrógeno o iones de metales alcalinos (Na o K), (EM 1050-1500) y un disolvente. Como copolímero de intercambio iónico perfluorado, la composición contiene, por ejemplo, tetrafluoroetileno hidrolizado y perfluoro (3,6-dioxi-4-metil-7-octensulfonilfluoruro) (TFE/PSEPVE) con una EM de 1050-1500. Como disolvente, la composición contiene agua o una mezcla de un 20 a un 80% en masa de agua y de un 80 a un 20% en masa de disolvente orgánico polar (metanol, etanol, n-butanol y otros). En 100 ml de la composición hay de 0,2 a 13 g de copolímero diluido. Tales composiciones se usan para la producción y reparación de las IEM que se usan en electrólisis. A partir de las composiciones indicadas pueden obtenerse IEM directamente, ya que la composición contiene copolímero con grupos de intercambio iónico.

Las desventajas de la composición de la patente de la URSS N° 1286108 son:

1. Un campo limitado de la aplicación de la composición relacionado con la baja resistencia de los artículos obtenidos a partir de la misma - películas o fibras, y EM comparativamente bajas del copolímero de intercambio iónico que se usa en la composición

- (1050-1500). De esta forma, la resistencia a la rotura de la película producida a partir de la composición fluida basada en el copolímero con EM 1100, formada a 120°C, es de 17,7 MPa (véase el ejemplo 3 en descripción de la patente de la URSS Nº 1286108). Aunque esta resistencia se consiga mediante una inyección adicional de trietilfosfato (110% de la masa polimérica), se mantiene en la película obtenida del copolímero. La baja resistencia de los artículos obtenidos - películas o fibras, no permite usarlos directamente como IEM (sin refuerzo adicional, por ejemplo, en las FC o como fibras de separación de gas. El intervalo comparativamente estrecho de las EM del copolímero impide el uso de tales películas y fibras como membranas de distribución de gas, ya que para un distribución eficaz, normalmente se requiere un copolímero con EM > 1500. Además, tal composición no puede usarse para obtener detectores de humedad del aire ni detectores de hidrógeno para la deshidratación de gases y algunas otras aplicaciones, ya que también se requiere un copolímero con EM > 1500.
2. La complicación de la producción de la composición se relaciona con la necesidad de mezclar los componentes a altas temperaturas (170-250°C) bajo presión y calentamiento de larga duración bajo las temperaturas mencionadas (3-18 horas) y la posterior destilación del disolvente. Probablemente, tal complicación de la producción está condicionada por los copolímeros con alto grado de cristalinidad y densidad relacionada, que son poco solubles en disolventes orgánicos, cuanto más en agua, que se mantienen en la composición. La densidad relacionada del copolímero de intercambio iónico es la relación de la densidad del copolímero de intercambio iónico y la densidad



del mismo copolímero no hidrolizado en forma no iónica sin grupos de intercambio iónico. Se sabe que, normalmente, los copolímeros de tetrafluoroetileno con éter vinílico que contienen grupos perfluorosulfo (TFE/PSEPVE), por ejemplo, la marca comercial Nafion, Du Pont Company (ACS Symposium Perfluorinated Ionomer Membranes, Lake Buena Vista, Florida, 1982, 180, págs 217-248) tiene un alto grado de cristalinidad. Así pues, cuando la EM del copolímero es de 1100, el grado de cristalinidad es del 12%, cuando la EM es de 1200 el grado de cristalinidad es del 19% y cuando la EM es de 1400 el grado de cristalinidad es del 20%. Con respecto a la densidad del copolímero indicado en J. Appl. Polym. Sci., (v. 50, págs 1445-1452, 1993) y a los datos de los presentes solicitantes, por consiguiente, ésta es de 0,993 y 0,995.

#### DESCRIPCION DE LA INVENCION

El resultado técnico, cuya obtención se proporciona por la composición reivindicada, es el intervalo de ampliación de la aplicación de los artículos (películas, fibras y otros) obtenidos a partir de la composición. Además, las propiedades y la composición del copolímero de intercambio iónico usado conduce a la reducción de la duración del proceso y a la reducción de la temperatura de producción de la composición, lo que se debe a la simplificación del proceso de producción.

El resultado técnico indicado se consigue por la composición fluida que contiene copolímero de intercambio iónico perfluorado con grupos funcionales  $-SO_3M$ , iones de M-hidrógeno o iones de metales alcalinos (EM mayor de 900) y un disolvente orgánico polar o una mezcla de un disolvente orgánico polar y un disolvente no polar, y como

5 copolímero de intercambio iónico perfluorado, la composición contiene un copolímero de intercambio iónico perfluorado con un grado de cristalinidad del 2 al 10% y una relación entre la densidad del copolímero de intercambio iónico indicado y la densidad del copolímero perfluorado original en forma no iónica de 0,90-0,97. La relación de los componentes es, en % en masa:

	Copolímero de intercambio iónico perfluorado	1-35
	Disolvente orgánico polar o	
10	mezcla de disolvente orgánico polar con disolvente no polar	65-99

15 Como copolímero de intercambio iónico perfluorado, la composición fluida contiene un copolímero hidrolizado de tetrafluoroetileno con éter vinílico que contiene grupos perfluorosulfo con una EM de 1000-2600 o un copolímero hidrolizado de tetrafluoroetileno con éter vinílico que contiene grupos perfluorosulfo y un tercer comonómero elegido entre el grupo que incluye perfluoro-2-metilen-4-

20 metil-1,3-dioxalano y perfluoroalquil vinil éter ( $C_1-C_3$  en alquilo) con una EM de 1000-2600. Como disolvente orgánico polar, la composición contiene uno o más disolventes elegidos entre el grupo que incluye metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, isobutanol, n-butanol,

25 ciclohexanona, acetona, metiletilcetona, dimetilformamida, dimetilacetamida y dimetilsulfóxido. Como disolvente no polar, la composición contiene uno o más disolventes no polares elegidos entre el grupo que incluye 1,1,2-trifluoro-1,2-dicloroetano, 1,1-difluoro-1,2-dicloroetano,

30 1,1,2-trifluorotricloroetano, 1,1,1-triclorobromoetano, 1,1-difluoro-1,2,2-tricloroetano, pentano, hexano, heptano, benceno o toluol.

La composición fluida contiene un disolvente orgánico polar y un disolvente orgánico no polar con una relación de masas, por consiguiente, de (1-10):1.

35

Las investigaciones realizadas por los autores de la invención demostraron que el grado de cristalinidad del copolímero perfluorado de intercambio iónico hidrolizado con grupos funcionales  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $\text{M-H}$  o metal alcalino, como se ha mostrado anteriormente, tiene una gran influencia sobre su solubilidad en el disolvente orgánico polar o en la mezcla de disolventes polares y no polares. Se observó que cuando el grado de cristalinidad del copolímero era del 2 al 10%, la estructura del copolímero era óptima para proporcionar la difusión necesaria del disolvente orgánico que promueve la erosión del copolímero. El aumento del grado de cristalinidad por encima del 10% ocasiona la imposibilidad de producir una composición de alta calidad y la reducción del grado de cristalinidad a menos del 2% ocasiona al deterioro de las propiedades físico-químicas de las películas, fibras y otros artículos basados en dichas composiciones.

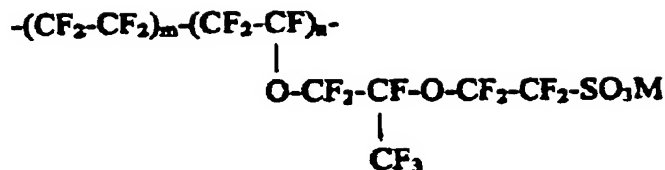
Usando un copolímero perfluorado de intercambio iónico con una densidad relacionada comparativamente baja (la relación de la densidad del copolímero en forma iónica y la densidad del mismo copolímero en la forma no iónica original) de 0,90-0,97, se promueve que sea posible la producción de esta composición. Se descubrió que cuando la densidad relacionada es menor de 0,90 y mayor de 0,97, no puede obtenerse una composición fluida de fluorocopolímero de intercambio iónico hidrolizado con una EM de 1000-2600 con el resultado técnico requerido. La razón es que cuando la densidad es mayor de 0,97, la difusión del disolvente se ve impedida y no puede generarse una solución estable del copolímero. Cuando la densidad relacionada es menor de 0,90, se impide la obtención del fluorocopolímero con el grado de cristalinidad requerido y, por consiguiente, no se proporciona la estructura óptima necesaria del copolímero. A causa de algunas propiedades significativas de los artículos obtenidos a partir de tal composición,

tales como la permeabilidad de gas requerida de las películas y fibras, es importante que esta estructura proporcione la absorción y desorción del agua y de los disolventes orgánicos.

5 El uso de un copolímero perfluorado de intercambio iónico con un grado de cristalinidad del 2 al 10% y una relación entre la densidad del copolímero de intercambio iónico y la densidad del copolímero no hidrolizado original de 0,90 a 0,97 y, por consiguiente, con una estructura  
10 óptima que promueve la difusión del disolvente, ayuda a producir soluciones (composiciones) de los copolímeros con valores de EM de 1000-2600 y concentraciones del 1 al 35% en 3-4 horas sin usar altas temperaturas. No se requiere la destilación del disolvente.

15 El grado de cristalinidad del copolímero perfluorado de intercambio iónico que se usa para la composición puede controlarse por las condiciones de la síntesis del copolímero original en forma no iónica, la inyección del tercer monómero en el copolímero o las condiciones de  
20 hidrólisis cuando el copolímero se convierte de no iónico a la forma de intercambio iónico. La densidad relacionada del fluorocopolímero que se usa para producir la composición podría conseguirse de dos formas. La primera es regular la densidad del fluorocopolímero original  
25 cambiando las condiciones de su síntesis y usando el tercer monómero. La segunda forma es regular la densidad del fluorocopolímero cuando se convierte de una forma no iónica en una forma de intercambio iónico.

30 Como copolímero de intercambio iónico perfluorado en la composición fluida reivindicada, se mantiene el copolímero de tetrafluoroetileno con éter vinílico que contiene grupos perfluorosulfo (TFE-SVE). La EM del copolímero es de 1000 a 2600 y la fórmula constitucional es la siguiente:



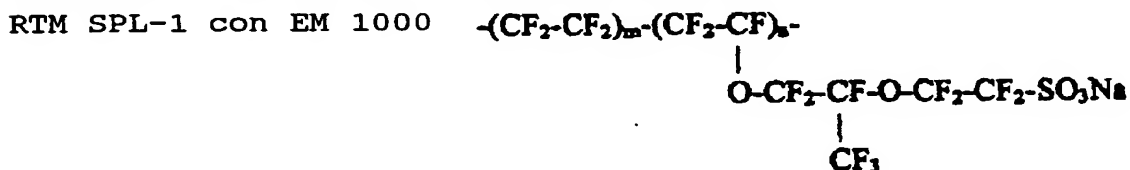
5

m = 64,9-95,5% en moles

n = 4,5-35,1 % en moles

M = H, Na, K o Li.

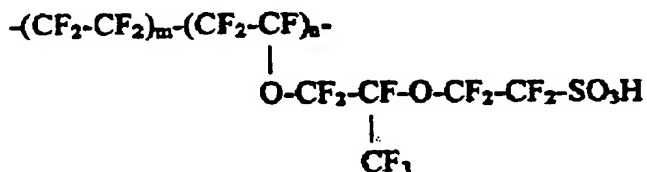
Como tercer comonómero de modificación en el  
 10 fluorocopolímero mencionado, podría usarse perfluoro-2-  
 metilen-4-metil-1,3-dioxolano, perfluoroalquil vinil éter  
 (C<sub>1-3</sub> en alquilo). En los siguientes ejemplos del  
 procesamiento de la invención, se usaron los copolímeros,  
 sintetizados por los autores de la invención, con las  
 15 siguientes fórmulas constitucionales:



20 aquí m = 84,3% en moles

n = 15,7% en moles

RTM SPL-2 con EM 2600

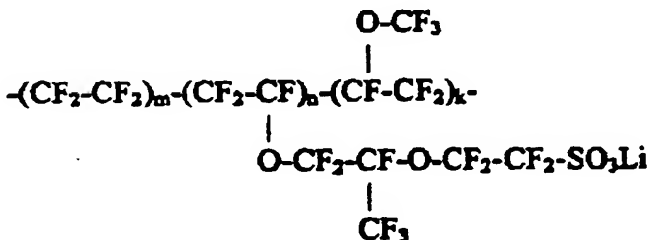


25

aquí m = 95,5% en moles

n = 4,5% en moles

RTM SPL-3 con EM 1100



30

35

12

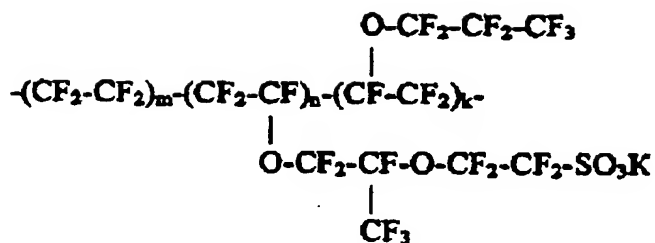
aquí m = 85,5% en moles

n = 13,1% en moles

k = 2,4% en moles

5 RTM SPL-4 con EM 1070

10



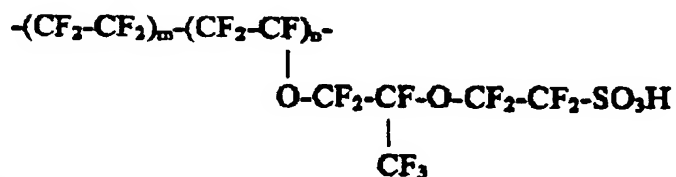
aquí m = 78,9% en moles

n = 15,8% en moles

k = 5,3% en moles

15

RTM SPL-5 con EM 1600



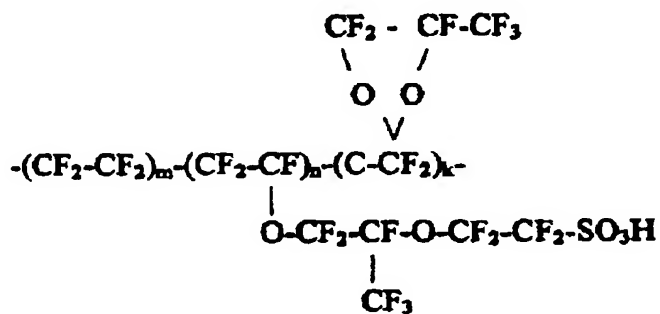
20

aquí m = 92,0% en moles

n = 8,0% en moles

RTM SPL-6 con EM 1200

25



30

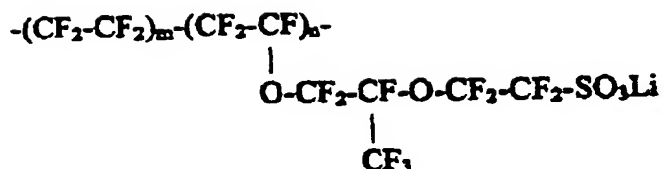
aquí m = 78,5% en moles

n = 13,1% en moles

k = 8,4% en moles

35

RTM SPL-7 con EM 1700



5 aquí m = 92,6% en moles  
n = 7,4% en moles.

La composición líquida reivindicada se obtiene disolviendo el polvo del copolímero perfluorado de intercambio iónico en un solo disolvente o en varios disolventes orgánicos polares o en una mezcla de un solo disolvente o de varios disolventes polares con un disolvente (disolventes) orgánico(s) no polar(es) bajo agitación. La temperatura de disolución está en el intervalo de 20 a 90°C y se determina por la composición y la EM del copolímero, así como por la temperatura de ebullición de los disolventes usados. Los productos se obtuvieron a partir de la composición mediante rociado o impregnación bajo elevaciones de temperatura por etapas desde la temperatura ambiente hasta 40-80°C, dependiendo del disolvente usado. Se obtuvo una fibra hueca de separación de gas mediante moldeo "en húmedo".

Las propiedades del copolímero de flúor y las propiedades de las soluciones obtenidas a partir del mismo se determinaron de la siguiente forma:

1. La composición de copolímero de flúor se definió por espectroscopía IR usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 1760.
2. La EM del copolímero de flúor se definió mediante RNS 17552-72.
3. El grado se obtuvo mediante un procedimiento radiográfico usando una cámara de dispersión de bajo ángulo CRM-1 (KPM-1?).
4. La densidad de los copolímeros de flúor se definió mediante RNS 15139-69.

5. La viscosidad de la composición se definió mediante RNS 9070-75E.
6. La resistencia de las películas producidas a partir del copolímero se definió mediante RNS 14236-81.

#### REALIZACION PREFERENTE DE LA INVENCION

A continuación se proporcionan ejemplos que ilustran la presente invención.

##### Ejemplo 1

Se usó un copolímero perfluorado de intercambio iónico TFA con éter vinílico que contenía grupos de perfluoroazufre, SPL-2, con un grado de cristalinidad del 10% y una EM de 3600, con grupos de intercambio iónico en forma de  $-\text{SO}_3\text{H}$  y una relación de densidades de copolímero hidrolizado indicado y fuente de copolímero no hidrolizado (densidad relativa) de 0,97, para obtener la composición líquida.

Se introducen 4 g del copolímero indicado, SPL-2, en polvo, con un tamaño de partículas de 500-600  $\mu\text{m}$ , y 196 g de disolvente orgánico polar - alcohol isopropílico (isopropanol) en un matraz de vidrio de fondo redondo con un volumen de 500 ml, que dispone de un mezclador de hélice, un termómetro y un refrigerador invertido. Después, se activa el mezclador y la solución se calienta hasta 80°C y se mantiene en mezcla bajo esta temperatura durante 4 horas. Después el matraz se enfría y la composición líquida obtenida se filtra a través de un filtro caprónico. La composición es una solución con un contenido de copolímero del 2% en masa (2% en masa de SLP-2 y 98% en masa de isopropanol).

##### Ejemplos 2-10, 11-12 (ensayo)

Se produjo una composición líquida de una forma similar a la del ejemplo 1, pero se variaron las



condiciones y la estructura de la composición.

En la Tabla 1 se proporciona la estructura de las composiciones obtenidas en los ejemplos 2-10 y 11-12 (ensayo), las condiciones de disolución del copolímero (preparación de la composición) y las propiedades de las composiciones.

#### Ejemplo 13

La composición obtenida de acuerdo con el ejemplo 1 y que contiene un 2% en masa de copolímero SPL-2 con una EM de 2600 y un 98% en masa de iso-propanol, se usó como aglutinante para la producción de MEA.

Se mezclan 0,9 g de electrocatalizador - negro de platino (con un tamaño de partículas de 0,04  $\mu\text{m}$ ) con 0,03 g de material no activo conductor de corriente - carbono con un tamaño de partículas de 0/001  $\mu\text{m}$  en un depósito de vidrio. Después de esto, se añaden 0,07 g de copolímero en forma de una composición de acuerdo con el ejemplo 1 a la mezcla obtenida, particularmente una solución al 2% de copolímero SPL-2 en iso-propanol. La masa viscosa obtenida de material de electrodo se aplica en una de las superficies secadas al aire de la IEM, representando una película de 200  $\mu\text{m}$  de espesor producida a partir del copolímero SPL-2, pero con una EM de 1200 y un grado de cristalinidad del 12%, frotando una capa de tal espesor que después de secar la capa de material de electrodo ésta sea de 20  $\mu\text{m}$ . Después, el MEA obtenido se pone en un termostato y se trata bajo el siguiente aumento de temperatura por etapas: mantenido a 20-22°C durante 10 minutos, a 60°C durante 40 minutos y a 80°C durante 20 minutos. Después de esto, se saca la IEM del termostato, se enfría a temperatura ambiente y, análogamente, se aplica el mismo material de electrodo en la otra superficie, y después se pone de nuevo en el termostato y se trata de la misma manera. El MEA producido se ensaya en la célula de combustible de la siguiente manera. El material de carbono

impregnado por la dispersión de politetrafluoroetileno (Condiciones Técnicas -TU 6-05-1246-81) se pone sobre las dos superficies de las capas de electrodo del MEA obtenido y se expone a compresión. Después se aplican colectores de corriente de carbono a las dos superficies del MEA y el conjunto se pone en una célula de combustible. Las investigaciones del MEA se mantienen a 80°C, alimentando la célula de combustible mediante gases: hidrógeno en la celda anódica bajo una presión de 1 atm. y oxígeno en la celda catódica bajo una presión de 1 atm. Se obtuvieron los siguientes atributos de rendimiento:

voltaje en el elemento - 0,78 - 0,80 V;

Densidad de corriente - 0,5 A/cm<sup>2</sup>.

La celda de combustible funcionó de forma estable durante 3000 horas, después de esto, el proceso se interrumpió y el MEA se retiró de la celda. La inspección visual del MEA no mostró ningún cambio.

Ejemplo 14.

Se usó la composición obtenida de acuerdo con el ejemplo 2 y que contenía un 12% en masa de copolímero SLP-1 con una EM de 1000 y un 88% en masa de metiletilcetona para obtener un catalizador superácido para la síntesis de 4-metil-2-tretbutilfenol.

Se ponen gránulos de gel de sílice en un embudo Buchner y este último se conecta a un matraz Bunzen. Después, el matraz se somete a vacío y se añade permanentemente la composición líquida al embudo de forma que todos los gránulos se cubran y después de retirar el disolvente, el espesor de la capa de cobertura sea de 5-10 µm. Después se quita el vacío y los gránulos se secan a 22°C durante 20 minutos y a 40°C durante 20 minutos. Después de retirar los gránulos de disolvente recubiertos con SPL-1, que es el catalizador superácido, se usan para la desalquilación de 4-metil-2,6-di-tretbutilfenol a 150°C durante 50 minutos. El rendimiento de 4-metil-2,6-di-

tretbutilfenol es del 86%.

#### Ejemplo 15

Se usó la composición obtenida de acuerdo con el ejemplo 3, que contiene un 8% en masa de copolímero SPL-4 con una EM de 1070 y un 92% en masa de acetona, para preparar una membrana de separación de gas en uniforme de película.

La membrana en uniforme de película se prepara rociando la composición indicada sobre vidrio con tal capa que después de eliminar la película de disolvente tenga un espesor de 40  $\mu\text{m}$ . El vidrio con la composición se pone en un termostato y se evapora el disolvente a elevaciones graduales de temperatura de 22 a 40°C durante 40 minutos (a 22°C durante 10 minutos y a 40°C durante 30 minutos). La película se separa del vidrio y se usa como membrana de separación de gas. Se administra una mezcla inicial gaseosa de fluoruro de hidrógeno y 1,1,2-triclorotrifluoroetano (80% en volumen de fluoruro de hidrógeno y 20% en volumen de 1,1,2-triclorotrifluoroetano) a un recipiente de alta presión. La presión diferencial parcial del fluoruro de hidrógeno en la membrana es de 50 kPa. El coeficiente de selectividad obtenido basándose en el análisis de la composición y cantidad de la mezcla gaseosa en la cámara de entrada es de aproximadamente  $1 \times 10^3$ , con una concentración del fluoruro de hidrógeno en la productividad de elemento de 0,251  $\text{m}^3/\text{m}^2$  hora de mezcla gaseosa.

#### Ejemplo 16.

La composición obtenida de acuerdo con el ejemplo 9, que contenía un 7% en masa de copolímero SPL-6 con una EM de 1200 y un 93% en masa de isopropanol y mezcla de benceno (relación de masas de 10:1) se usó cuando se producía la membrana de intercambio iónico en uniforme de una película.

La membrana en uniforme de película se prepara rociando la composición sobre vidrio con una capa tal que después de eliminar la película de disolvente tenga un

espesor de 200  $\mu\text{m}$ . El vidrio con la composición se pone en un termostato, se evapora el disolvente a elevaciones graduales de temperatura con una exposición a 22°C durante 10 minutos y a 75°C durante 40 minutos. Después de retirar el disolvente, la membrana (película) tenía un espesor de 205  $\mu\text{m}$  y una resistencia a la tracción de  $2,78 \times 10^7$  Pa. La película obtenida se usó como membrana cuando se producía MEA para la electrólisis acuosa.

Se ponen 0,91 g de electrocatalizador - negro de platino (con un tamaño de partículas de 0,06  $\mu\text{m}$ ) mezclados con 0,04 g de copolímero en forma de una solución al 1,8% de copolímero SPL-5 con una EM de 920 y un grado de cristalinidad del 2%, en un depósito de vidrio, para producir el material de electrodo. La masa viscosa obtenida se aplica sobre una de las superficies de la IEM indicada, en forma de una película secada al aire, rociando la composición con una capa tal que después de eliminar el disolvente la capa del material de electrodo tenga una carga de platino de 1,2  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Después, la película se pone en un termostato y se trata térmicamente con elevaciones graduales de la temperatura: exposición a 40°C durante 15 minutos y a 70°C durante 40 minutos. Después se retira este MEA del termostato, se enfría a temperatura ambiente y análogamente se aplica el mismo material de electrodo en el otro lado, se pone en el termostato y se trata térmicamente como se ha mencionado anteriormente. El MEA obtenido se ensaya en la electrólisis acuosa. El colector de corriente de titanio poroso con plomo prensa al MEA por ambos lados, el conjunto obtenido se compacta con la ayuda de chapas combadas, se sumerge en un recipiente con agua destilada y se aplica una corriente eléctrica con una intensidad de 0,5-1  $\text{A}/\text{cm}^2$  a 90°C durante 1 hora. La IEM obtenida se instala en la celda para la electrólisis del agua destilada. El voltaje en el bloque fue de 1,69 V a una densidad de corriente de 1  $\text{A}/\text{cm}^2$  y una

temperatura de 110°C.

Ejemplo 17.

La composición obtenida de acuerdo con el ejemplo 10, que contenía un 6% en masa de copolímero SPL-7 con una EM de 1700 y un 94% en masa de mezcla de iso-propanol y heptano (relación de masas 2:1) se usó cuando se producía una película para la producción de un sensor de la humedad del aire.

La película se obtiene rociando la composición sobre la superficie de vidrio de tal forma que la capa formada sobre la superficie de vidrio tenga un espesor de 40  $\mu\text{m}$  y dimensiones de 50 x 50 cm. El vidrio con la composición se pone en un termostato y el disolvente se evapora con elevaciones graduales de la temperatura a 22°C durante 10 minutos, a 70°C durante 20 minutos y a 80°C durante 20 minutos. Después se usa este vidrio con la película de SPL-7 formada sobre él como elemento sensible para un sensor de la humedad del aire que funciona por el principio de cambio de resistencia eléctrica cuando cambia la sequedad de la película. El dispositivo con el sensor de humedad indicado responde a cambios de la humedad del aire dentro de los límites del 20 al 100%.

Ejemplo 18.

La composición obtenida de acuerdo con el ejemplo 6 y que contenía un 10% en masa de copolímero SPL-5 con una EM de 1600 y un 90% en masa de etanol y dimetilformamida en una relación de masas de 1:1, se usó cuando se producía una fibra hueca de separador de gas.

La fibra hueca se produjo en una planta a escala de laboratorio mediante un proceso "en húmedo" en un baño que contenía un 80% en masa de agua y un 20% en masa de etanol. El diámetro interno de la fibra fue de 80  $\mu\text{m}$ , con un espesor de la pared de 40  $\mu\text{m}$ .

La fibra hueca obtenida se usó en un dispositivo de separación de gas para la separación de amoníaco de una

mezcla de amoníaco - hidrógeno.

La mezcla gaseosa, que constaba de un 50% en volumen de amoníaco y un 50% en volumen de hidrógeno, se introdujo en la fibra hueca prehumedecida con vapor de agua, a una presión de 100 kPa y a 22°C. Los coeficientes de permeabilidad de los gases que formaban la mezcla se calcularon basándose en el análisis de la composición gaseosa fuera de la fibra. Éstos eran de  $3,82 \times 10^{-11}$  para el amoníaco y de  $1,99 \times 10^{-15}$  moles.m/m<sup>2</sup>s, Pa, para el hidrógeno, y el coeficiente de selectividad era de  $1,92 \times 10^4$  a favor del amoníaco. Después de la separación, la mezcla contenía un 99,8% en volumen de amoníaco y un 0,2% en volumen de hidrógeno.

La composición reivindicada, en comparación con la composición de acuerdo con el prototipo, contiene un copolímero perfluorado de intercambio iónico con un intervalo mayor de masas equivalentes. La composición reivindicada contiene un copolímero con una EM de 1000 a 2600, mientras que la composición de acuerdo con el prototipo contiene un copolímero con una EM de 1050 a 1500, es decir, es mayor en 1100. Además, los productos de la composición reivindicada tienen una mayor resistencia mecánica. Por ejemplo, la membrana de 205 µm de espesor de la composición reivindicada tiene una resistencia de 27,8 MPa, mientras que la membrana obtenida a partir de la composición prototipo tiene sólo 17,5 MPa.

Tal amplio intervalo de EM del copolímero de intercambio iónico en la composición reivindicada y también la alta resistencia de los artículos producidos a partir de la misma (películas y fibras) permite un campo significativamente amplio de aplicación práctica de la composición reivindicada en comparación con las composiciones conocidas (de acuerdo con el prototipo y composiciones análogas). Las películas, fibras y otros productos de la composición reivindicada se obtienen sin

ningún aditivo ni material de refuerzo. Pueden usarse directamente como IEM durante la electrólisis acuosa, en células de combustible, dispositivos de separación de gas, sensores de humedad y similares.

5           Además, las composiciones reivindicadas que contienen copolímero con una EM mayor de 1500, pueden usarse durante la producción de membranas de separación de gas adecuadas para la separación de mezclas gaseosas con altos contenidos de componentes no específicos y que proporcionan la  
10           producción de gas separable con un alto grado de pureza, y también durante la producción de sensores de la humedad del aire muy sensibles, controlando de forma más precisa el cambio de la humedad del aire en volúmenes cerrados.

15           Los procedimientos para obtener la composición reivindicada son significativamente más sencillos que el procedimiento de producción de la composición de acuerdo con el prototipo, ya que se realiza en condiciones más suaves - bajo presión atmosférica y a 20-95°C en lugar de a 170-250°C y autopresión de acuerdo con el prototipo, y  
20           además se omite la etapa de concentración de la composición, ya que la composición reivindicada se obtiene de una vez en forma de una solución con la concentración requerida. Además, la duración del proceso de producción de la composición de acuerdo con el prototipo se acorta de  
25           2 a 6,5 veces (de 3-18 horas a 1,5-4 horas).

## REIVINDICACIONES

1. Composición fluida que contiene copolímero de intercambio iónico perfluorado con grupos funcionales -SO<sub>3</sub>M, iones de M-hidrógeno o iones de metales alcalinos (EM mayor de 900) y un disolvente orgánico polar o una mezcla de un disolvente orgánico polar y un disolvente no polar y, como copolímero de intercambio iónico perfluorado, la composición contiene un copolímero de intercambio iónico perfluorado con un grado de cristalinidad del 2 al 10% y una relación entre la densidad del copolímero de intercambio iónico indicado y la densidad del copolímero perfluorado original en forma no iónica de 0,90-0,97. La relación de los componentes es, en % en masa:

15	Copolímero de intercambio iónico perfluorado 1-35	
	Disolvente orgánico polar o mezcla de disolvente	
	orgánico polar con disolvente	
	no polar	65-99.

20      2. Composición según la reivindicación 1, caracterizado porque como copolímero de intercambio iónico perfluorado, contiene un copolímero hidrolizado de tetrafluoroetileno con éter vinílico que contiene grupos perfluorosulfo con una masa equivalente de 1000-2600.

25 3. Composición según la reivindicación 1, caracterizado  
porque como copolímero de intercambio iónico perfluorado,  
contiene un copolímero hidrolizado de tetrafluoroetileno  
con éter vinílico que contiene grupos perfluorosulfo y un  
30 tercer comonómero de modificación elegido entre los  
siguientes: perfluoro-2-metilen-4-metil-1,3-dioxalano y  
perfluoroalquil vinil éter, que contiene de 1 a 3 átomos  
de carbono y con una masa equivalente de 1000-2600.

35 4. Composición según las reivindicaciones 1 a 3,



caracterizado porque como disolvente orgánico polar contiene uno o varios disolventes orgánicos elegidos entre el grupo que incluye metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, isobutanol, acetona, metiletilcetona, 5 ciclohexanona, dimetilformamida, dibutilformamida, dimetilacetamida y dimetilsulfóxido.

5. Composición según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque como disolvente orgánico no polar 10 contiene uno o varios disolventes orgánicos elegidos entre el grupo que incluye 1,1,2-trifluoro-1,2-dicloroetano, 1,1-difluoro-1,2-dicloroetano, 1,1,2-trifluorotricloroetano, 1,1,1-triclorobromoetano, 1,1-difluoro-1,2,2-tricloroetano, pentano, hexano, heptano, benceno y tolueno.

15

6. Composición fluida de los puntos 1 a 5 que tiene la siguiente característica distintiva: contiene un disolvente orgánico polar y un disolvente orgánico no polar en una 20 relación de masas, por consiguiente, de (1-10):1.

20



6

9

1

2

Tabla Nº 1 Condiciones de preparación de las composiciones. Su composición y propiedades

NN	Copolímero TFE-SVE						Disolventes			Condiciones de la solución		Propiedades de la composición	
	Abreviatura	Cantidad, g	Masa equivalente	Grado de cristalinidad, %	Densidad relativa	Forma	Polar	No polar	Peso total, g	Temperatura °C	Tiempo h	Concentración de copolímero disuelto, % en masa	Viscosidad (BZ-4) *
1	SPL-2	4	2600	10	0,97	-SO <sub>3</sub> H	Isopropanol	-	196	80	4	2	8
2	SPL-1	12	1000	2	0,9	-SO <sub>3</sub> Na	Metilacetona	-	88	20	2	12	40
3	SPL-4	8	1070	8	0,95	-SO <sub>3</sub> K	Acetona	-	92	22	3	8	38
4	SPL-4	9,3	1070	6	0,93	-SO <sub>3</sub> K	Etolol	-	91	75	2	9,3	30
5	SPL-3	35	1100	9	0,92	-SO <sub>3</sub> Li	Dimetilformamida	-	65	80	2,5	35	450
6	SPL-5	10	1600	10	0,97	-SO <sub>3</sub> H	Dimetilformamida + etanol	-	90	95	2	10	51
7	SPL-1	15	1000	4	0,94	-SO <sub>3</sub> Na	1:1 etanol + metilacetona	-	85	80	1,5	15	63
8	SPL-2	1	2600	10	0,97	-SO <sub>3</sub> H	Etanol	1,1,1 Tricloro-bromoetano	99	90	3	1	5
9	SPL-6	7	1200	7	0,96	-SO <sub>3</sub> H	Isopropanol	Benceno	93	75	3	7	23
10	SPL-7	6	1700	7,5	0,963	-SO <sub>3</sub> Li	Isobutanol	Benceno	87	90	2	6	15
11	SPL-6 (control)	2	1200	12	0,97	-SO <sub>3</sub> H	Isopropanol	-	198	75	3	0	-
12	SPL-6 (control)	2	1200	10,5	0,993	-SO <sub>3</sub> H	Isopropanol	-	198	75	3	0	-



7

8

9

10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/ES 99/00278

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L 27/18; 27/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPODOC, WPI, CIBEPAT

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US – 4453991 A (WALTHER G. GROT et al.) 12 June 1984 (12.06.84)	
A	US – 4386987 A (MICHAEL J. COVITCH) 07 June 1983 (07.06.83)	
A	EP – 0025644 A (ASAHI GLASS COMPANY LTD) 25 March 1981 (25.03.81)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier document but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**22 December 1999 (22.12.99)**

Date of mailing of the international search report

**28 December 1999 (28.12.99)**

Name and mailing address of the ISA/  
S.P.T.O

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/ES 99/00278

Patent document Cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-4453991	12.06.1984	EP-0066369 A NO-8201436 A JP-57192464 A BR-8202396 A ZA-8202936 A US-4444082 A DD-210292 A CA-1178000 A IL-65652 A DD-203057 A EP-0066369 B DE-3265373 G JP-61078440 A JP-61040267 B SU-1286108 A JP-4035226 B	08.12.1982 29.11.1982 26.11.1982 12.04.1983 31.10.1983 21.02.1984 06.06.1984 13.11.1984 31.03.1985 12.10.1983 14.08.1985 19.09.1985 22.04.1986 08.09.1986 23.01.1987 10.06.1992
US-4386987	07.06.1983	GB-2101160 A DE-3223830 A JP-58006985 A CA-1185126 A	12.01.1983 13.01.1983 14.01.1983 09.04.1985
EP-0025644	25.03.1981	JP-56029685 A US-4340680 A DE-3066002 G CA-1171385 A	25.03.1981 20.07.1982 02.02.1984 24.07.1984

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°  
PCT/ ES 99/00278

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP<sup>6</sup> C08L 27/18;27/12

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)  
CIP<sup>6</sup> C08L

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)  
EPODOC, WPI, CIBEPAT

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	US - 4453991 A (WALTHER G. GROT et al.) 12.06.1984	
A	US - 4386987 A (MICHAEL J. COVITCH) 07.06.1983	
A	EP - 0025644 A (ASAHI GLASS COMPANY LTD) 25.03.1981	

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

\* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 22 Diciembre 1999 (22.12.1999)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

28 DIC 1999 28. 12. 99

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Funcionario autorizado

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.  
n° de fax +34 91 3495304

n° de teléfono + 34 91 349 5544

A. AMARO

**INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL**  
Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°  
PCT/ ES 99/00278

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US-4453991	12.06.1984	EP-0066369 A	08.12.1982
		NO-8201436 A	29.11.1982
		JP-57192464 A	26.11.1982
		BR-8202396 A	12.04.1983
		ZA-8202936 A	31.10.1983
		US-4444082 A	21.02.1984
		DD-210292 A	06.06.1984
		CA-1178000 A	13.11.1984
		IL-65652 A	31.03.1985
		DD-203057 A	12.10.1983
		EP-0066369 B	14.08.1985
		DE-3265373 G	19.09.1985
		JP-61078440 A	22.04.1986
		JP-61040267 B	08.09.1986
		SU-1286108 A	23.01.1987
		JP-4035226 B	10.06.1992
US-4386987	07.06.1983	GB-2101160 A	12.01.1983
		DE-3223830 A	13.01.1983
		JP-58006985 A	14.01.1983
		CA-1185126 A	09.04.1985
EP-0025644	25.03.1981	JP-56029685 A	25.03.1981
		US-4340680 A	20.07.1982
		DE-3066002 G	02.02.1984
		CA-11171385 A	24.07.1984